

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ И АППАРАТУРЫ

УДК 621.039.634:621.039.531:620.187:621.384.6

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ Fe НА НАНОСТРУКТУРУ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ СТАЛЕЙ ПРИ 350°C

© 2020 г. С. В. Рогожкин^{a, b, *, **}, А. А. Хомич^a, А. А. Богачев^{a, b}, А. А. Никитин^{a, b},
В. В. Хорошилов^a, Т. В. Кулевой^a, П. А. Федин^a, К. Е. Прянишников^a, А. А. Лукьянчук^a,
О. А. Разницын^a, А. С. Шутов^a, А. Г. Залужный^{a, b}, А. Л. Васильев^c, М. Ю. Пресняков^c

^aИнститут теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, ул. Большая Черемушкинская, 25, Москва, 117218 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

^cНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*E-mail: Sergey.Rogozhkin@itep.ru

**E-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Поступила в редакцию 15.01.2020 г.

После доработки 17.01.2020 г.

Принята к публикации 24.07.2020 г.

Улучшенные механические свойства дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей, перспективных материалов активной зоны реакторов, обусловлены высокой плотностью однородно распределенных наноразмерных оксидных включений. Перестройка наноструктуры ДУО сталей при облучении определяет их стабильность при эксплуатации в реакторных условиях. В настоящей работе исследованы три ДУО стали: Eurofer ODS, 10Cr ODS и KP-3 ODS с различными системами легирования. В этих сталях содержание хрома варьируется от 9 до 14 ат. %, а также в различных соотношениях содержатся такие легирующие элементы, как V, Ti, Al, W и Mn. Исследовалось влияние облучения ионами железа до 3, 6 и 30 сна при температуре 350°C. Радиационно-индуцированные изменения анализировались методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии. Хотя размеры оксидных включений под облучением практически не изменялись, наблюдалось уменьшение их объемной плотности в сталях 10Cr ODS и KP-3 ODS, в то время как в Eurofer ODS объемная плотность оксидов не изменилась при облучении до 30 сна. В целом упрочнение исследованных ДУО сталей от включений при облучении до 30 сна при температуре 350°C изменялось незначительно, что указывает на их радиационную стойкость и низкую склонность к низкотемпературному радиационному упрочнению и охрупчиванию.

Ключевые слова: оксиды, кластеры, упрочнение, атомно-зондовая томография, просвечивающая электронная микроскопия, дисперсно-упрочненная оксидами сталь, облучение, ионы

DOI: 10.1134/S2079562920010133

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) сплавы и стали разрабатываются как жаропрочные материалы для применения в различных экстремальных условиях. В перспективных ядерных энергетических установках эти материалы должны выдерживать температуры до 700°C и дозы радиационной нагрузки до 200 сна [1, 2]. Продвинутое механические свойства ДУО сталей существенно зависят от оксидных нано-включений (частиц и кластеров), равномерно распределенных в матрице [3, 4]. В настоящее время изучению стабильности наноструктуры ДУО сталей уделяется пристальное внимание [5, 6]. Показано, что облучение при комнатной температуре может приводить к растворению крупных (>10 нм) ок-

сидов, зарождению кластеров, обогащенных Y, O и V или Ti, и небольших (<5 нм) оксидных включений [7]. Увеличение температуры облучения до 300°C, и выше, приводит к стабилизации оксидных включений в большинстве случаев (см. обзор [5]). Хотя общие механизмы влияния облучения на оксидные выделения ясны, полное понимание влияния облучения на поведение ДУО сталей все еще не достигнуто.

Следует отметить, что небольшое количество некоторых легирующих элементов (Ti, Zr, V, Al...) заметно уменьшает размер оксидных частиц и увеличивает их плотность в ДУО сталях (см., например, [8]). Эти структурные изменения обеспечивают значительное улучшение длительной прочности ДУО материалов при высоких температурах по

Таблица 1. Номинальный химический состав исследуемых ДУО сталей, ат. %

	Fe	Mo	Al	Ni	Mn	Cr	W	Y	O	Ti	V	C	N	Ar	Si
Eurofer ODS	88.08	—	—	0.02	0.39	9.81	0.34	0.13	0.34	—	0.22	0.40	0.21	—	0.06
10Cr ODS	86.90	0.57	—	—	0.50	10.64	—	0.17	0.17	0.29	0.11	0.60	0.02	0.01	—
KP-3 ODS	78.29	—	6.40	—	—	13.82	0.55	0.16	0.37	0.18	—	0.21	—	—	—

сравнению с неупрочненными сталями. Однако неясно, насколько эти изменения наноструктуры важны для их радиационной стойкости.

В настоящее время в национальных и/или исследовательских программах разработан широкий ассортимент ДУО сталей [9–12]. В настоящей работе изучались три ДУО стали с различными легирующими элементами. Радиационная нагрузка моделировалась облучением тяжелыми ионами до дозы радиационных повреждений 30 сна. Температура облучения 350°C была выбрана из-за важности анализа низкотемпературного радиационного охрупчивания, определяющего нижнюю границу температурного интервала эксплуатации сталей. Влияние облучения на структурно-фазовое состояние сталей изучалось с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-зондовой томографии (АЗТ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе проводилось исследование трех сталей: Eurofer ODS, 10Cr ODS и KP-3 ODS, химический состав которых представлен в таблице 1. Эти стали отличаются содержанием хрома и некоторых легирующих элементов, таких как Mn, W, Ti, V, ... Они были получены путем механического легирования металлических порошков и порошка Y_2O_3 . Исследуемые материалы имели различные финишные термомеханические обработки. Сталь KP-3 ODS из Института перспективных источников энергии Киотского университета (Япония) заключалась в капсулу из мягкой стали и дегазировалась в вакууме 10^{-3} Торр при 400°C в течение 3 ч. Горячая экструзия при 1150°C осуществлялась для придания формы в виде стержня диаметром 25 мм с последующим отжигом при 1150°C в течение 1 ч и охлаждением на воздухе. Сталь 10Cr ODS из Корейского исследовательского института атомной энергии (Республика Корея) была изготовлена с применением следующих этапов. Первым этапом было горячее изостатическое прессование при 1150°C в течение 4 ч при 100 МПа, затем горячая прокатка при 1100°C, нормализация при 1050°C в течение 1 ч с охлаждением на воздухе и отпуском при 780°C в течение 1 ч с охлаждением на воздухе. Сталь Eurofer ODS из Института прикладных материалов и физики прикладных материалов Института технологий Карлсруэ (Германия) была нормализована при 1100°C в течение 30 мин с закалкой в во-

де с последующим отпуском при 750°C в течение 2 ч с охлаждением на воздухе.

Eurofer ODS и 10Cr ODS — это 9–10% хромистые конструкционные стали перспективных термоядерных реакторов [10, 11]. KP-3 ODS — высокохромистая ДУО сталь для перспективных реакторов с добавлением Al, с повышенной коррозионной стойкостью при охлаждении водой сверхкритического давления либо свинцово-висмутовым теплоносителем [12]. Содержание иттрия в сталях находится в диапазоне 0.13–0.17 ат. %, в то время как содержание кислорода колеблется в широких пределах: от 0.17 в 10Cr ODS до 0.37 ат. % в стали KP-3 ODS.

В настоящей работе пучок ионов Fe^{2+} , ускоренный до 5.6 МэВ, использовался в эксперименте по облучению образцов ДУО сталей [13]. Согласно SRIM расчетам [14], максимальное количество генерируемых дефектов в Fe при облучении Fe^{2+} с энергией 5.6 МэВ находится на глубине около 1.4–1.5 мкм (см. рис 1). Для облучения были вырезаны диски диаметром 3 мм и толщиной 0.3 мм. Эти образцы были механически отполированы до толщины 200 мкм. Остаточный наклеп от механического утонения удалялся с облучаемой поверхности с помощью электрохимического полирования на установке TenuPol-5 в течении 30 с в 10%-ом растворе хлорной кислоты в этаноле. Напряжение, подаваемое на образец, подбиралось по кривой зависимости плотности тока. Шероховатость поверхности образца Ra контролировалась с помощью атомно-силовой микроскопии до и после облучения, и она составляла менее 20 нм для всех образцов. Образцы-диски облучались до флюенсов $5 \cdot 10^{19}$, $1 \cdot 10^{20}$, $5 \cdot 10^{20}$ м $^{-2}$ при 350°C. Расчетная доза в пике повреждения для этих флюенсов составляла ~5, 10 и 50 сна, соответственно. В области микроскопического анализа облученных образцов, на глубине ~1 мкм, доза радиационных повреждений составляла 3, 6 и 30 сна, соответственно.

Анализ химического и фазового состава сталей проводился с помощью ПЭМ, электронной дифракции (ЭД) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ). Для получения Z-контрастных микрофотографий использовался микроскоп Titan 80-300 S/TEM (Thermo Fisher Scientific, США) с ускоряющим напряжением 300 кВ, оснащенный кольцевым высокоугловым темнопольным детектором (HAADF, Fischione). Качественный и количественный хими-

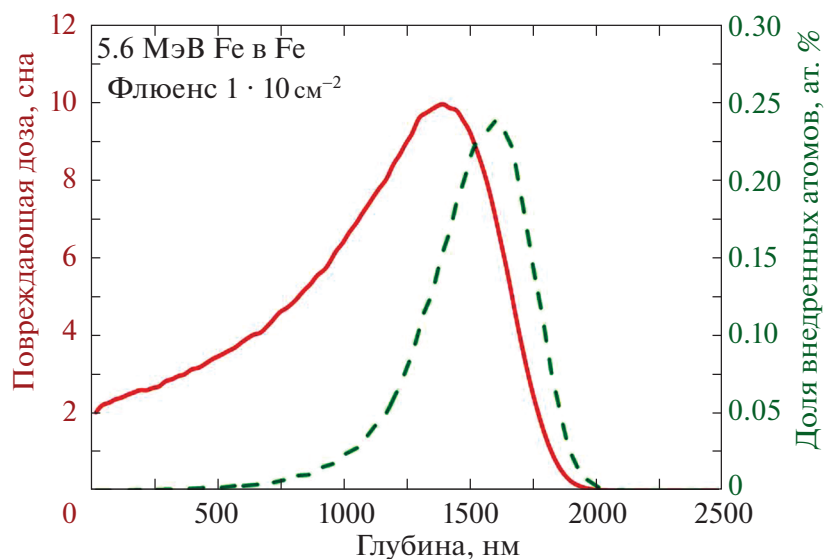


Рис. 1. Профили повреждения (сплошная линия) и имплантации ионов (пунктирная линия) в образце из чистого железа, облученном пучком ионов Fe с энергией 5.6 МэВ, рассчитанные в пакете SRIM2008. Расчеты приведены для флюенса ионов $1 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ и пороговой энергии смещения 40 эВ.

ческий анализ образцов проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDXS).

Атомно-масштабный анализ распределения химических элементов в ДУО сталей проводился с помощью атомно-зондового томографа ПАЗЛ-3D с фемтосекундным лазерным испарением, разработанным в НИЦ “Курчатовский институт” — ИТЭФ [15]. Сбор данных проводился при температуре образцов 50 К в режиме лазерного испарения с длиной волны 515 нм, длительности лазерного импульса 300 фс, частотой 25 кГц и энергией импульса 0.1–1.2 мкДж [16]. Давление в камере исследования составляло $\sim (5\text{--}7) \cdot 10^{-10}$ торр.

Анализ АЗТ данных включал идентификацию масс-спектра, восстановление и анализ трехмерных распределений химических элементов в исследуемых объемах с помощью программного обеспечения KVANTM-3D [17]. Для поиска и описания обнаруженных наноразмерных особенностей использовался алгоритм максимального разделения [18, 19]. В настоящей работе сумма таких элементов, как Y, O, Ti и W, использовалась для поиска кластеров в исследованных объемах. Процедура нахождения оптимальных параметров для определения кластеров проводилась отдельно для исходного и облученного состояний.

Образцы для микроскопических исследований методами ПЭМ и АЗТ были изготовлены методом фокусированного ионного пучка (ФИП) ионов Ga^+ в растровом электронно-ионном микроскопе HELIOS NanoLab 600 (FEI, Голландия) при ускоряющем напряжении 5–30 кВ. Для уменьшения толщины нарушенного аморфизированного слоя, вследствие взаимодействия с ионным пучком, производилось дополнительное утонение при уско-

ряющем напряжении 2 кВ. Для ПЭМ исследований изготавливались тонкие образцы поперечных сечений. Далее результаты ПЭМ анализа облученных ионами образцов представлены для глубины ~ 1 мкм. Для АЗТ анализа методами ФИП извлекался объем материала с глубины 0.9–1 мкм от облученной поверхности и прикреплялся к массивному основанию. В дальнейшем данный образец полировался ионами до формы иглы с радиусом при вершине менее 50 нм и исследовался методами АЗТ.

АНАЛИЗ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ДУО СТАЛЕЙ

Микроструктура исследуемых ДУО сталей состоит из типичных ферритных зерен размером 0.3–2 мкм в Eurofer ODS, 0.2–1.5 мкм в 10Cr ODS и 0.5–2 мкм в KP-3 ODS [20]. ПЭМ изображения микроструктуры исходного состояния исследуемых ДУО сталей полученные в сканирующем режиме с использованием кольцевого высокоуглового темнопольного детектора (STEM-HAADF) представлены на рис. 2.

Высокая плотность мелких оксидов была обнаружена во всех исследованных ДУО сталях. Размеры оксидов составляли 2–10 нм в Eurofer ODS, 1–6 нм в 10Cr ODS и 2–5 нм в KP-3. Распределения оксидов по размерам представлены на рис. 3. Типичные размеры и объемная плотность оксидов представлены в табл. 2. Известно, что крупные оксиды в Eurofer ODS представляют собой стехиометрические частицы Y_2O_3 с небольшим количеством Mn ($(\text{Y}_{1.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_3$) [21]. Большие оксиды в 10Cr ODS представляют собой стехиометрические частицы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, или Y_2TiO_5 [22].

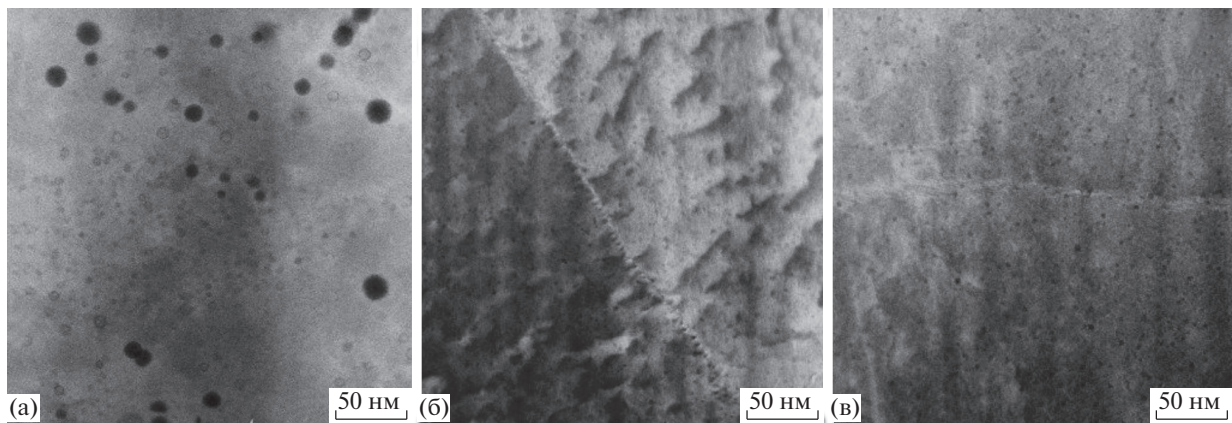


Рис. 2. ПРЭМ изображения ДУО сталей: Eurofer ODS (а), 10Cr ODS (б) и KP-3 ODS (в).

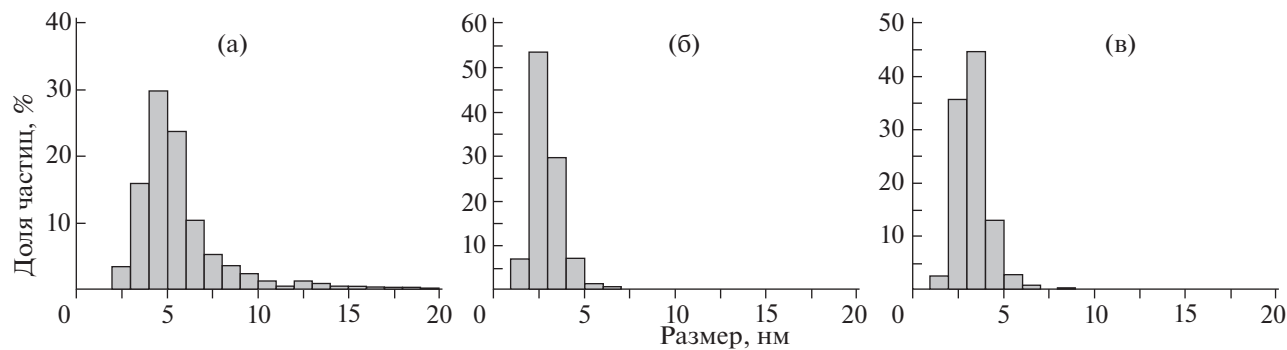


Рис. 3. Распределения по размерам оксидных включений в сталях: Eurofer ODS (а); 10Cr ODS (б); KP-3 ODS (в).

Считается, что оксиды в сталях типа KP-3 ODS имеют стехиометрию $Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$ [23, 24]. В тоже время химический состав включений размерами менее 5 нм достаточно сложно определить инструментами ПЭМ.

АЗТ анализ исходного состояния ДУО сталей выявил нанокластеры (см. рис. 4 и рис. 5). Наибольшее количество кластеров ($\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$) было обнаружено в Eurofer ODS и 10Cr ODS (см. табл. 2). Все обнаруженные кластеры обогащены по Cr, Y, O (см. табл. 3). Другие легирующие элементы, такие как Ti, V и Al, также обогащают кластеры, если они находятся в составе стали. В стали Eurofer ODS, не содержащей Ti, в кластерах присутствует значительное количество ванадия. В сталях 10Cr

ODS, содержащей сравнительно близкие концентрации V и Ti, кластеры преимущественно обогащены по Ti ($\sim 6\%$). В стали KP-3 ODS, содержащей в ~ 30 раз больше Al по сравнению с Ti (0.18%), кластеры преимущественно обогащены по Ti ($\sim 6\%$).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛУЧЕННЫХ ДУО СТАЛЕЙ

Результаты исследования перестройки оксидных включений при облучении ДУО сталей представлены на рис. 6 и в табл. 4. Исследование методами ПЭМ облученной Eurofer ODS выявило (см. рис. 6) растворение крупных оксидов (более 10 нм) и образование мелких оксидных включений (менее 5 нм).

Таблица 2. Характерные размеры и объемная плотность включений, обнаруженных методами ПЭМ и АЗТ в ДУО сталях

	ПЭМ анализ			АЗТ анализ		
	Тип оксидных включений	Размер включений, нм	Объемная плотность включений, 10^{22} м^{-3}	Тип кластеров	Размер кластеров, нм	Объемная плотность кластеров, 10^{22} м^{-3}
Eurofer ODS	Y–O	6 ± 2	4	Cr–Y–V–O	3 ± 1	10 ± 3
10Cr ODS	Y–Ti–O	3 ± 1	13	Cr–Y–Ti–V–O	4 ± 1	9 ± 1
KP-3 ODS	Y–Al–O	3 ± 1	9	Cr–Y–Ti–Al–O	4 ± 1	1.3 ± 0.2

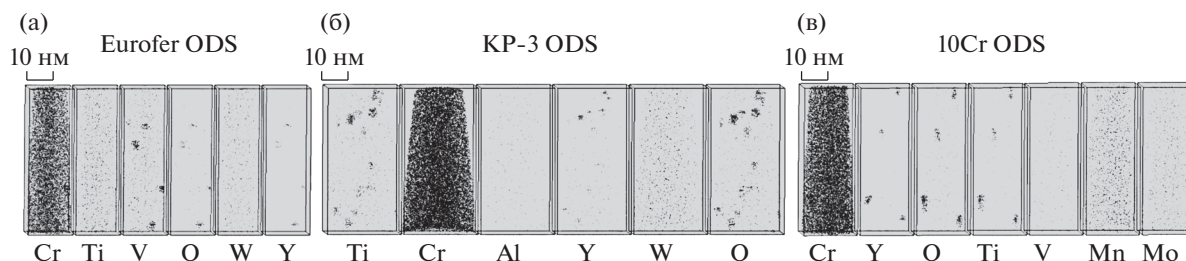


Рис. 4. Атомные карты сталей Eurofer ODS (а); 10Cr ODS (б); KP-3 (в).

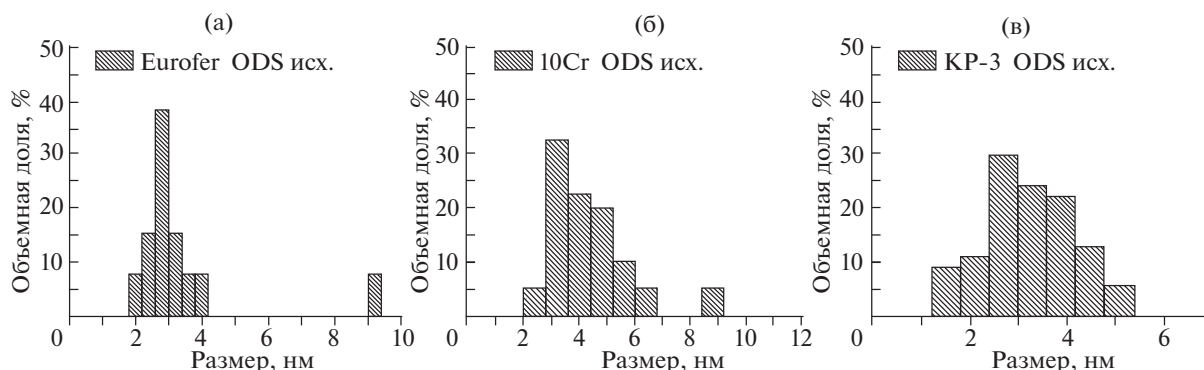


Рис. 5. Распределения кластеров по размерам в сталях Eurofer ODS (а); 10Cr ODS (б); KP-3 ODS (в).

Это приводит к незначительному увеличению объемной плотности оксидов и уменьшению их среднего размера после облучения до 30 сна.

В 10Cr ODS при малых дозах облучения возрастает доля оксидов большего размера, но на 30 сна этот эффект исчезает. Сталь KP-3 ODS демонстрирует стабильность распределения по размерам при небольших дозах облучения, но на 30 сна возрастает доля малых (<2 нм) и больших (>6 нм) оксидных включений.

Атомно-зондовая томография показала, что в исходном состоянии стали Eurofer ODS присутствуют кластеры, обогащенные по Y (до 3 ат. %), O (до 4 ат. %), Cr (до 10 ат. %), V (до 8 ат. %) и N (до 4 ат. %), со средним размером 3 ± 1 нм с объемной плотностью $\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$. При облучении с ростом повреждающей дозы из состава кластеров выходят Cr, V, N (рис. 7). Содержание этих элементов в кластерах снижается до уровня средней концентрации в матрице материала. Атомы данных элементов замещаются атомами железа из окружающего твердого раствора. При этом средняя концентрация Y увеличивается с 2.5 до 3.4 ат. %.

Анализ исходного состояния стали 10Cr ODS методами атомно-зондовой томографии показал, что в материале присутствуют кластеры, обогащенные по Y (до 3 ат. %), O (до 7 ат. %), Cr (до 4 ат. %) и Ti (до 6 ат. %), со средним размером 4 ± 1 нм с объемной плотностью $\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$. При облучении стали 10Cr ODS содержание Cr и V в кластерах падает до матричных значений и незначительно увеличивается доля Y (с 3 до 4 ат. %) в составе кластеров (рис. 8).

В исходном состоянии стали KP-3 ODS содержались кластеры, обогащенные по Y (до 1 ат. %), O (до 5 ат. %), Cr (до 4 ат. %), Ti (до 6 ат. %) и Al (до 1 ат. %), со средним размером 4 ± 1 нм с объемной плотностью $\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$. В результате облучения этой стали средний размер оксидных включений практически не меняется с ростом повреждающей дозы. Незначительное уменьшение с 3 до 2 нм наблюдается при облучении до 30 сна. Объемная плотность включений снижается в два раза по сравнению с исходным состоянием при облучении до 30 сна. Локальный химический анализ показал, что содержание Cr в кластерах уменьшается с ростом повреждающей дозы, при этом воз-

Таблица 3. Химический состав кластеров в исследуемых ДУО сталях, ат. %

	Cr	Al	Y	O	Ti	V	N
Eurofer ODS	10 ± 5	—	3 ± 1	4 ± 2	—	8 ± 4	4 ± 2
10Cr ODS	4 ± 2	—	3 ± 2	7 ± 4	6 ± 3	0.8 ± 0.4	—
KP-3 ODS	4 ± 2	0.8 ± 0.4	1.3 ± 0.7	4 ± 2	6 ± 3	—	—

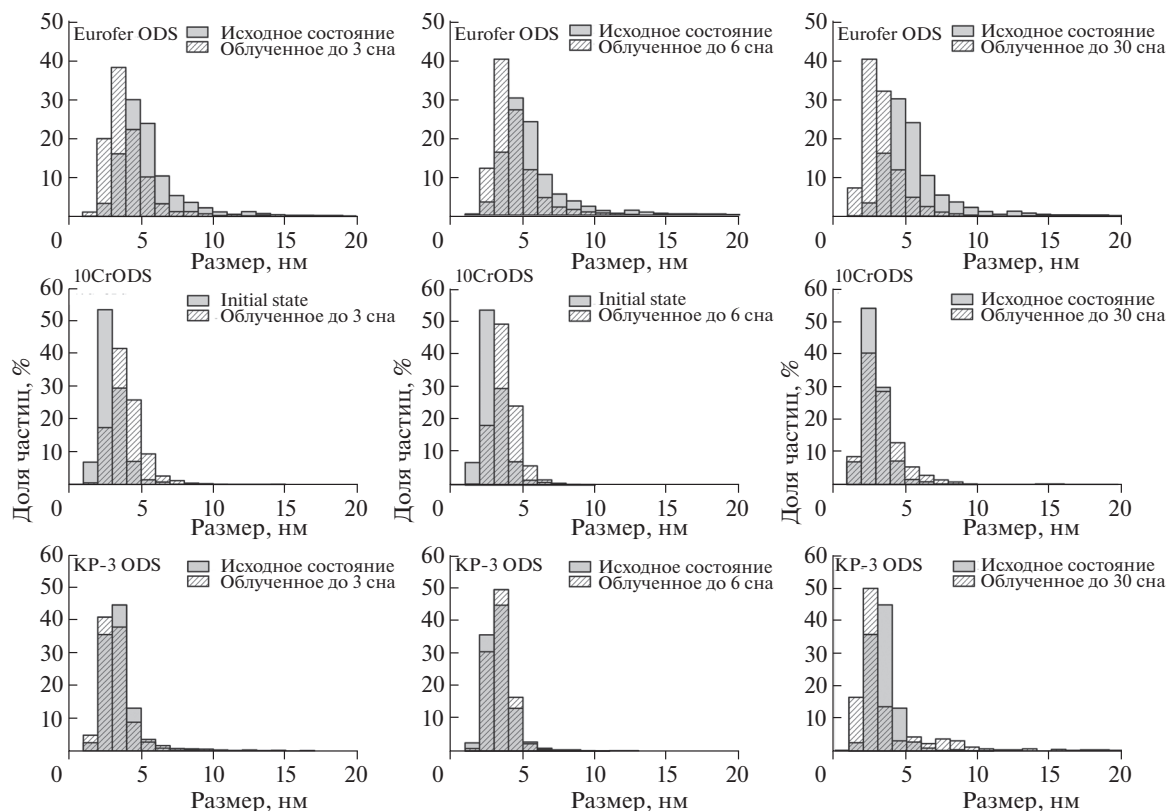


Рис. 6. Распределение оксидов по размерам в облученных сталях Eurofer ODS, 10Cr ODS, KP-3 в сравнении с распределениями по размерам в исходном состоянии.

растает содержание Y и O, а также значительно увеличивается обогащение по Al с 1 до 5 ат. % (рис. 9). В состоянии, облученном до 30 сна, кластеры не были обнаружены. Данное обстоятельство указывает на то, что объемная плотность кластеров значительно ниже 10^{21} м^{-3} .

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ УПРОЧНЕНИЯ ДУО СТАЛЕЙ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

Для анализа изменения упрочнения ДУО сталей за счет изменения наноструктуры воспользуемся

моделью дисперсионного барьерного упрочнения (dispersed barrier hardening model, DBH модель) [25]. В рамках этой модели каждый тип барьера дает вклад в упрочнение в соответствии с формулой Орована:

$$\Delta\sigma_i = M_T \alpha_i \mu b \sqrt{N_i d_i}, \quad (1)$$

где α_i – сила барьера; M_T – фактор Тейлора; μ – модуль сдвига; b – модуль вектора Бюргерса; N_i и d_i – объемная плотность и средний размер барьера этого типа барьеров. В качестве величины ба-

Таблица 4. Характерные размеры и объемная плотность оксидных включений, обнаруженных с помощью ПЭМ в ДУО сталях после облучения Fe^{2+} с энергией 5.6 МэВ при 350°C

ПЭМ		Eurofer ODS	10Cr ODS	KP-3 ODS
Исходное	Размеры, нм	6 ± 2	3 ± 1	3 ± 1
	Плотность, 10^{22} м^{-3}	4	13	9
Облученное до 3 сна	Размеры, нм	4 ± 1	4 ± 1	3 ± 1
	Плотность, 10^{22} м^{-3}	4	7	9
Облученное до 6 сна	Размеры, нм	4 ± 1	4 ± 1	3 ± 1
	Плотность, 10^{22} м^{-3}	5	9	8
Облученное до 30 сна	Размеры, нм	3 ± 1	3 ± 1	2 ± 2
	Плотность, 10^{22} м^{-3}	5	4	5

Таблица 5. Характерные размеры и объемная плотность кластеров, обнаруженных АЗТ в ДУО сталях после облучения Fe^{2+} с энергией 5.6 МэВ при 350°C

ПЭМ		Eurofer ODS	10Cr ODS	KP-3 ODS
Исходное	Размеры, нм	3 ± 1	4 ± 1	4 ± 1
	Плотность, 10^{22} м^{-3}	10 ± 3	9 ± 1	13 ± 2
Облученное до 3 сна	Размеры, нм	4 ± 1	4 ± 1	3 ± 1
	Плотность, 10^{22} м^{-3}	12 ± 2	11 ± 5	3 ± 1
Облученное до 6 сна	Размеры, нм	—	3 ± 1	3 ± 2
	Плотность, 10^{22} м^{-3}	—	6 ± 2	8 ± 3
Облученное до 30 сна	Размеры, нм	3 ± 1	2 ± 1	0
	Плотность, 10^{22} м^{-3}	7 ± 2	4 ± 2	0

рьера для оксидных включений возьмем значение 0.63, полученное из *in situ* ПЭМ исследований образцов на растяжение [26], а для силы барьера нанокластеров 0.1 из [27].

Результаты расчетов упрочнения от обнаруженных оксидных включений и кластеров рамках модели DBN представлены в табл. 6.

Оценки вкладов оксидных включений и кластеров на основе DBN модели демонстрируют, что упрочняющий вклад от основных барьеров ДУО сталей не возрастает под облучением, обнаруживается тенденция к разупрочнению. В целом это указывает на то, что исследованные ДУО стали достаточно стабильны при температуре 350°C до доз ~30 сна.

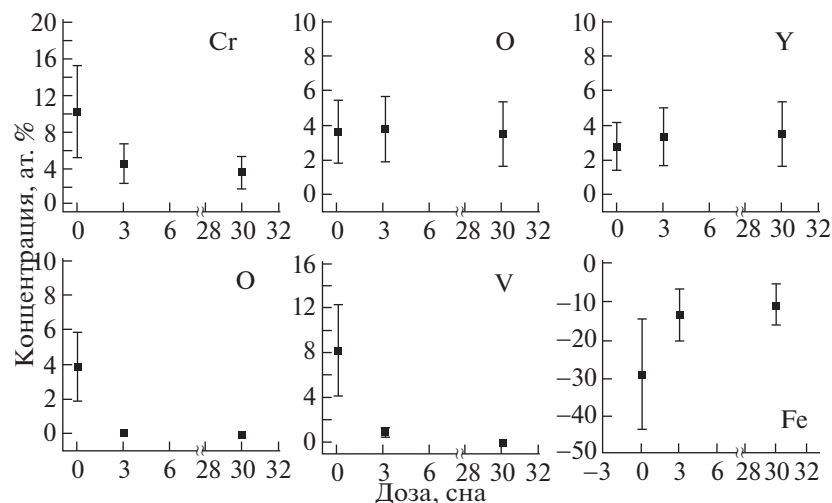
Полученные результаты указывают на существенные преимущества в использовании перспективных ДУО сталей не только благодаря их высокой жаропрочности, но и за счет низкой

склонности к низкотемпературному радиационному упрочнению и охрупчиванию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование радиационной стойкости дисперсно-упрочненных оксидами сталей Eurofer ODS, 10Cr ODS и KP-3 ODS с различными системами легирования, с использованием ускоренного набора дозы радиационных повреждений облучения на укорителе тяжелых ионов. Материалы были облучены при температуре 350°C ионами Fe^{2+} . Интегрально набранные флюенсы составили $5 \cdot 10^{19}$, $1 \cdot 10^{20}$ и $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$, что соответствует повреждающим дозам в анализируемой области материала 3, 6 и 30 сна, соответственно.

Проведено комплексное исследование микроструктуры и локального химического состава материалов методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии.

**Рис. 7.** Обогащение кластеров в стали Eurofer ODS после различных доз облучения.

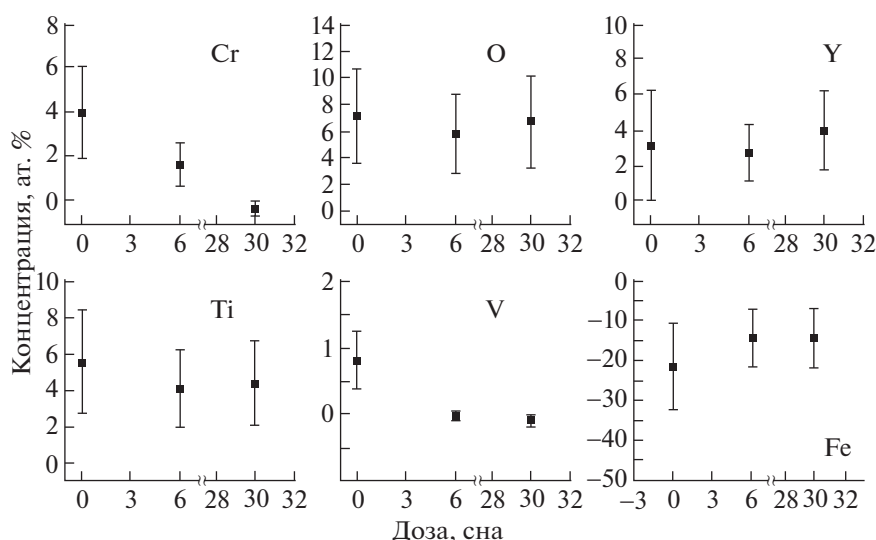


Рис. 8. Обогащение кластеров в стали 10Cr ODS после различных доз облучения.

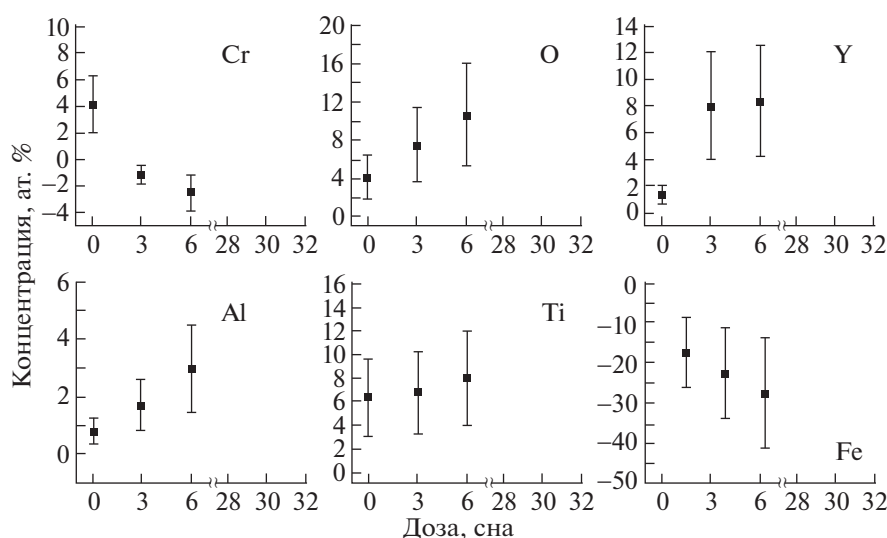


Рис. 9. Обогащение кластеров в стали KP-3 ODS после различных доз облучения.

Микроструктура исследованных сталей представляет собой α -феррит, содержащий круглые и прямоугольные зерна с размерами ~ 0.2 – 2 мкм. Внутри зерен ДУО сталей находятся оксидные включения размерами ~ 6 нм и объемной плотностью $\sim 4 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в Eurofer ODS, 3 нм и $13 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в 10Cr ODS и 3 нм и $9 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в KP-3 ODS, соответственно. В стали Eurofer ODS также обнаружены крупные оксиды с размерами 40 – 100 нм и объемной плотностью 10^{18} м^{-3} . Локальный нанохимический анализ методами атомно-зондовой томографии показал наличие в составе материалов высокой плотности кластеров с размерами 2 – 5 нм и плотностью $\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$ в сталях Eurofer ODS и 10Cr ODS, и плотностью $\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в KP-3 ODS. Во всех исследованных сталях кластеры обогащены атомами Cr, Y и O. В кластерах стали Eurofer

ODS присутствуют также атомы V, в сталях 10Cr ODS и KP-3 ODS – атомы Ti, а в стали KP-3 ODS – также атомы Al.

Для стали Eurofer ODS после облучения до дозы 3 сна происходит уменьшение среднего размера с 6 до 4 нм. Дальнейшее облучение практически не влияет на средний размер кластеров. При этом облучение не влияет на объемную плотность включений, и она остается на уровне $4 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Исследования распределения атомов в материале показали, что в результате облучения кластеры сохраняются в структуре материала, при этом практически не изменяются их размеры, с ростом дозы падает объемная плотность и изменяется химический состав. В стали Eurofer ODS при облучении с ростом повреждающей дозы из состава кластеров выходят Cr, V, N. Содержание данных химических элементов в кластерах снижается до

Таблица 6. Расчеты упрочнения в рамках DBN модели за счет оксидных включений и кластеров ДУО сталей

		Упрочнение ТЕМ	Упрочнение АРТ	Полное упрочнение
Eurofer ODS	Исходное	0.6 ± 0.1	0.11 ± 0.02	0.6 ± 0.1
	Облученное до 3 сна	0.51 ± 0.06	0.14 ± 0.02	0.53 ± 0.06
	Облученное до 6 сна	0.57 ± 0.07	0	0.57 ± 0.07
	Облученное до 30 сна	0.49 ± 0.08	0.09 ± 0.01	0.50 ± 0.08
10Cr ODS	Исходное	0.8 ± 0.1	0.12 ± 0.01	0.8 ± 0.1
	Облученное до 3 сна	0.67 ± 0.08	0	0.67 ± 0.08
	Облученное до 6 сна	0.76 ± 0.09	0.09 ± 0.01	0.77 ± 0.09
	Облученное до 30 сна	0.44 ± 0.07	0.06 ± 0.01	0.44 ± 0.07
KP-3 ODS	Исходное	0.7 ± 0.1	0.15 ± 0.02	0.7 ± 0.1
	Облученное до 3 сна	0.7 ± 0.1	0.06 ± 0.01	0.7 ± 0.1
	Облученное до 6 сна	0.6 ± 0.1	0.10 ± 0.03	0.6 ± 0.1
	Облученное до 30 сна	0.4 ± 0.2	0	0.4 ± 0.2

уровня их средней концентрации в матрице. При этом средняя концентрация Y подрастает с 2.5 до 3.4 ат. %.

Для стали 10Cr ODS средний размер оксидных включений не меняется с ростом повреждающей дозы и сохраняется в пределах 2–5 нм. Также наблюдается снижение объемной плотности включений практически в 3 раза при повреждающей дозе 30 сна до $3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. АЗТ анализ показал, что в стали 10Cr ODS содержание Cr и V в кластерах падает до матричных значений и незначительно увеличивается доля Y (с 3 до 4 ат. %) в составе кластеров.

В результате облучения в стали KP-3 ODS средний размер оксидных включений не меняется с ростом повреждающей дозы, так же как в стали 10Cr ODS. Незначительное уменьшение с 3 до 2 нм наблюдается при облучении до 30 сна. Объемная плотность включений снижается в два раза по сравнению с исходным состоянием при облучении до 30 сна. Локальный химический анализ показал, что содержание Cr в кластерах уменьшается с ростом повреждающей дозы, при этом возрастает содержание Y и O, а также значительно увеличивается обогащение по Al с 1 до 5 ат. %. В состоянии, облученном до 30 сна, кластеры не наблюдаются. Распределение химических элементов в исследованных объемах является однородным. Данное обстоятельство указывает на то, что объемная доля кластеров значительно ниже 10^{21} м^{-3} .

Оценки вкладов оксидных включений и кластеров на основе DBN модели демонстрируют, что упрочняющий вклад от основных барьеров ДУО сталей не возрастает под облучением. Полученные результаты указывают на то, что исследованные ДУО стали достаточно стабильны при температуре 350°C до доз ~30 сна.

Полученные результаты указывают на существенные преимущества в использовании ДУО

сталей не только благодаря их высокой жаропрочности, но и за счет низкой склонности к низкотемпературному радиационному упрочнению и охрупчиванию.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01696). Облучение образцов и томографический атомно-зондовый анализ выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ “Курчатовский институт” – ИТЭФ. Приготовление образцов методами фокусированных ионных пучков и анализ методами просвечивающей электронной микроскопии выполнены на оборудовании ресурсного центра НАНОЗОНД НИЦ “Курчатовский институт” (<http://www.rc.nrcki.ru/pages/main/nanozond/>).

Авторы благодарят доктора П. Владимирова из Института технологий Карлсруэ (Германия), профессора А. Кимуру из Университета Киото (Япония) и доктора Т.К. Ким (Республика Корея) из Корейского исследовательского института атомной энергии за предоставленные образцы ДУО сталей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Yvon P., Carre F. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 385. P. 217.
2. Klueh R.L., Shingledecker J.P., Swindeman R.W., Hoelzer D.T. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 341. P. 103.
3. Ukai S., Okuda T., Fujiwara M., Kobayashi T., Mizuta S., Nakashima H. // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. V. 39. P. 872.
4. Hoelzer D.T., Bentley J., Sokolov M.A., Miller M.K., Odette G.R., Alinger M.J. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 367–370. P. 166.
5. Wharry J.P., Swenson M.J., Yano K.H. // J. Nucl. Mater. 2017. V. 486. P. 11.
6. Liu X., Miao Y., Wu Y., Maloy S.A., Stubbins J.F. // Scr. Mater. 2017. V. 138. P. 57.

7. Rogozhkin S., Bogachev A., Korchuganova O., Nikitin A., Orlov N., Aleev A., Zaluzhnyi A., Kozodaev M., Kulevoy T., Chalykh B., Lindau R., Möslang A., Vladimirov P., Klimenkov M., Heilmaier M., Wagner J., Seils S. // Nucl. Mater. Energy. 2016. V. 9. P. 66.
8. Ukai S., Fujiwara M. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307–311. P. 749.
9. Carlan Y., Bechade J.-L., Dubuisson P., Seran J.-L., Bilot P., Bougault A., Cozzika T., Doriot S., Hamon D., Henry J., Ratti M., Lochet N., Nunes D., Olier P., Leboulon T., Mathon M.H. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 386–388. P. 430.
10. Mateus R., Carvalho P.A., Nunes D., Alves L.C., Franco N., Correia J.B., Alves E. // Fusion Eng. Des. 2011. V. 86. P. 2386.
11. Jeong Y.H., Kim W.J., Kim D.J., Jang J., Kang S.H., Chun Y.-B., Kim T.K. // Proc. Eng. 2014. V. 86. P. 1.
12. Kimura A., Cho H.-S., Toda N., Kasada R., Yutani K., Kishimoto H., Iwata N., Ukai S., Fujiwara M. // J. Nucl. Sci. Technol. 2007. V. 44. No. 3. P. 323.
13. Rogozhkin S.V., Nikitin A.A., Khomich A.A., Iskandarov N.A., Khoroshilov V.V., Bogachev A.A., Lukyanchuk A.A., Raznitsyn O.A., Shutov A.S., Fedin P.A., Kuibeda R.P., Kulevoy T.V., Vasiliev A.L., Presniakov M.Yu., Kravchuk K.S., Useinov A.S. // Yad. Fiz. Inzhin. 2018. V. 9. No. 3. P. 245 (in Russian); Phys. At. Nucl. 2019. V. 82. P. 1239.
14. <http://www.srim.org/>
15. Рогожкин С.В., Алеев А.А., Лукьянчук А.А., Шутков А.С., Разницын О.А., Кириллов С.Е. // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 3. С. 129; Rogozhkin S.V., Aleev A.A., Lukyanchuk A.A., Shutov A.S., Raznitsyn O.A., Kirillov S.E. // Instrum. Exp. Tech. 2017. V. 60. P. 428.
16. Разницын О.А., Лукьянчук А.А., Шутков А.С., Рогожкин С.В. и др. // Масс-спектрометрия. 2017. Т. 14. № 1. С. 33; Raznitsyn O.A., Lukyanchuk A.A., Shutov A.S., Rogozhkin S.V. et al. // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. No. 14. P. 1404.
17. Алеев А.А., Рогожкин С.В., Лукьянчук А.А., Шутков А.С., Разницын О.А., Никитин А.А., Искандаров Н.А., Корчуганова О.А., Кириллов С.Е. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018661876 (20 сентября 2018 г.). <https://www1.fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUN-WC1/000/000/002/702/112/%D0%98%D0%97-02702112-00001/document.pdf>
18. Miller M.K. Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level. 2000. New York: Kluwer Academic.
19. Cerezo A., Davin L. // Surf. Interface Anal. 2007. V. 39. P. 184.
20. Rogozhkin S.V., Khomich A.A., Bogachev A.A., Nikitin A.A., Lukyanchuk A.A., Raznitsyn O.A., Shutov A.S., Vasiliev A.L., Presniakov M.Yu. // Yad. Fiz. Inzhin. 2020. V. 11. No. 1. P. 22 (in Russian); Phys. At. Nucl. 2020. V. 83. No. 10. P. 1425.
21. Klimenkov M., Lindau R., Möslang A. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 386–388. P. 553.
22. Bhattacharyya D., Dickerson P., Odette G.R., Maloy S.A., Misra A., Natsi M. // Philos. Mag. 2012. V. 92. P. 2089.
23. Hsiung L., Fluss M., Tumey S., Kuntz J., El-Dasher B., Wall M., Choi B., Kimura A., Willaime F., Serruys Y. // J. Nucl. Mater. 2011. V. 409. P. 72.
24. Xu S., Zhou Z., Jia H., Yao Z. // Steel Res. Int. 2018. V. 90. P. 1800594.
25. Lucas G.E. // J. Nucl. Mater. 1993. V. 206. P. 287.
26. Gil E., Ordás N., García-Rosales C., Iturriza I. // Fusion Eng. Des. 2015. V. 98–99. P. 1973.
27. Swenson M.J., Dolph C.K., Wharry J.P. // J. Nucl. Mater. 2016. V. 479. P. 426.

Nanostructure Evolution of Oxide Dispersion Strengthened Steels under Fe Ion Irradiation at 350°C

S. V. Rogozhkin^{1, 2, *, **}, A. A. Khomich¹, A. A. Bogachev^{1, 2}, A. A. Nikitin^{1, 2}, V. V. Khoroshilov¹, T. V. Kulevoy¹, P. A. Fedin¹, K. E. Pryanishnikov¹, A. A. Lukyanchuk¹, O. A. Raznitsyn¹, A. S. Shutov¹, A. G. Zaluzhnyi^{1, 2}, A. L. Vasiliev³, and M. Yu. Presniakov³

¹Alikhanov Institute for Theoretical and Experimental Physics of the National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 117218 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

³National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

*e-mail: sergey.rogozhkin@itep.ru

**e-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Received January 15, 2020; revised January 17, 2020; accepted July 24, 2020

Abstract—Improved mechanical properties of oxide dispersion strengthened (ODS) steels, promising reactor core materials, are due to the high density of uniformly distributed nanosized oxide inclusions. Transformation of the nanostructure of ODS steels under irradiation determines their stability during operation in the reactor conditions. In this work, three ODS steels were studied: Eurofer ODS, 10Cr ODS, and KP-3 ODS with various alloying systems. In these steels, the chromium content varies from 9 to 14 at. %, as well as such alloying elements as V, Ti, Al, W and Mn are present in various ratios. The effect of irradiation with iron ions up to 3, 6, and 30 dpa at a temperature of 350°C was studied. Radiation-induced changes were analyzed by transmission electron microscopy and atomic probe tomography. Although the size of the inclusions under irradiation practically did not change, a decrease in their bulk density was observed. On the whole, the hardening of the ODS steels due to inclusions during irradiation to 30 dpa at 350°C changed insignificantly, which indicates their radiation resistance and low tendency of the studied ODS steels to low-temperature radiation hardening and embrittlement.

Keywords: oxide, cluster, strengthening, atom probe tomography (APT), transmission electron microscopy (TEM), oxide dispersion strengthened (ODS) steel, irradiation, ions